

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-25970

(43)公開日 平成7年(1995)1月27日

(51)Int.Cl.
C 08 G 18/32
18/08
C 08 J 9/14
// (C 08 G 18/32
101:00)

識別記号 庁内整理番号 F I
N D R
N G P
C F F 9268-4F

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全7頁) 最終頁に統く

(21)山頃番号 (22)川頃口	特願平5-167698 平成5年(1993)7月7日	(71)出願人 000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 (72)発明者 山村 泰士 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内 (72)発明者 中島 利和 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内 (72)発明者 川崎 浩 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
---------------------	-------------------------------	--

最終頁に統く

(54)【発明の名称】硬質ポリウレタンフォームの製造法

(57)【要約】

【目的】発泡剤として規制フロンであるトリクロロフルオロメタン(CFC-11)を使用せず、断熱性能の優れた硬質ポリウレタンフォームを得る。

【構成】アルキレンオキサイドを付加したグリセリンおよびエチレングリコールとo-フタル酸および/または無水フタル酸とを反応させて得られる芳香族ポリエステルポリオール、芳香族ポリイソシアネート、および発泡剤としてH C F C - 1 4 1 b および/またはH C F C - 1 2 3 および/または水を使用する。

【効果】発泡剤としてH C F C - 1 4 1 b、H C F C - 1 2 3 を使用する処方において、上記の芳香族ポリエステルポリオールを原料として使用すると、断熱性能、寸法安定性および圧縮強度の優れた硬質ポリウレタンフォームを得ることができる。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】成分(A) 有機ポリイソシアナート、(B) 低分子量の活性水素化合物、(C) 低分子量の芳香族ボリエステルポリオール、(D) 1,1-ジクロロ-1-フルオロエタンおよび/または2,2-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロエタンを主体とする発泡剤、(E) 脲媒、(F) 駆泡剤および必要により(G) その他の助剤、から硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、成分(C) 低分子量の芳香族ボリエステルポリオールが、無水フタル酸および6-フタル酸から選ばれる成分(a) 1モルに対して、グリセリンおよびトリメチロールプロパンから選ばれる開始剤1モルにプロビレンオキサイドおよび/またはエチレンオキサイドを0.8～2.5モル付加して得られるトリオール成分(b) 0.7～1.4モル、およびエチレングリコールおよびプロビレングリコールから選ばれるジオール成分(c) 0.7～1.4モルを、成分(a) に対する成分(b) および(c) のモル比の合計((b)/(a)+(c)/(a))が2.0以上となる範囲で反応させて得られる酸価が5mg-KOH/g以下の芳香族ボリエステルポリオールであり、かつ、成分(C) の比率が成分(B) および成分(C) の総量に対して20～80重量%であることを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、建材、構造材、断熱材あるいはその他の用途に利用される硬質ポリウレタンフォームを製造する方法に関する。詳しくは、発泡剤として1,1-ジクロロ-1-フルオロエタンおよび/または2,2-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロエタン、およびポリオールとして特定のボリエステルポリオールを使用して得られる断熱性能およびその他の物性に優れた硬質ポリウレタンフォームの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、硬質ポリウレタンフォームは、断熱性能、寸法安定性および施工性が優れているために、冷蔵庫、冷凍庫、建築材等の断熱材として広範囲に使用されてきた。しかし、近年、地球のオゾン層保護のためクロロフルオロカーボン類の規制が実施され、この規制対象には硬質ポリウレタンフォームの発泡剤として使用されているトリクロロフルオロメタン（以下、CFC-11と記す）も含まれている。そのためCFC-11にかかる発泡剤の開発が急務となり、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン（以下、HCFC-141bと記す）および/または2,2-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロエタン（以下、HCFC-123と記す）等のハイドロクロロフルオロカーボンが代替発泡剤の候補と考えられている。しかしながら、発泡剤としてHCFC-141bまたはHCFC-123を用いた場合、従来のCFC-11を用いて発泡するフォームに比べ、(1) 热伝導率の低下、(2) 発泡効率の低下、(3) 寸法安定性および圧縮強度

さ等のフォーム物性の劣化等の問題があり、満足な硬質ポリウレタンフォームが得られなかった。特に、断熱材用途としての冷蔵庫やショウケース等に利用する場合、CFC-11使用時と同程度の断熱性能が求められているが、HCFC-141bおよびHCFC-123自身の热伝導率がCFC-11と比較して劣るため、従来使用されてきた原料と組み合わせると、硬質ポリウレタンフォームの熱伝導率が低下し低温寸法安定性も劣化する等、実用的に満足する硬質ポリウレタンフォームが得られなかった。

【0003】このような問題を有するHCFC-141bまたはHCFC-123を発泡剤として使用する硬質ポリウレタンフォームの断熱性能および物性を向上させるために種々の改良が試みられてきた。例えば、特開平03-86735号公報（出願人：三井東圧化学（株））には、HCFC-141bを発泡剤として使用する系において、原料としてポリエーテルポリオール以外に芳香族ボリエステルポリオールまたはカブロラクトン環状ボリエステルポリオールをポリオール全体の1～60重量%併用し、熱伝導率を低下させずに寸法安定性および圧縮強度を改良している。該特許において、芳香族ボリエステルポリオールとしてはジエチレングリコール/フタル酸系エステルを使用している。特開平05-125141号公報には、HCFC-141bまたはHCFC-123を発泡剤として使用する系において、従来よく使用されてきたポリエーテルポリオール以外に、芳香族ボリエステルポリオールをポリオール全体の5重量%以上併用し、熱伝導率、寸法安定性および圧縮強度を改良している。該特許において、芳香族ボリエステルポリオールの原料としては、無水フタル酸系化合物にトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン、ソルビトール、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどの組み合わせが記載されている。特開平04-154846号公報には、HCFC-141bまたはHCFC-123を発泡剤として使用する系において、2官能以上のポリオールと3官能以上の芳香族カルボン酸とから得られる芳香族ボリエステルポリオールを使用し、熱伝導率、寸法安定性および圧縮強度を改良している。以上の先行技術は、本発明者らの検討および知見によれば、フォームの形成過程における成形性、および得られたフォームの断熱性能、寸法安定性および圧縮強度などの物性に関していざれど従来の方法より改良されているとはいまだ不十分である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、HCFC-141bまたはHCFC-123を発泡剤として使用し得られる硬質ポリウレタンフォームの断熱性能および物性を向上させることである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問

屈点を解決するために試験検討した結果、主たる発泡剤としてH C F C - 1 4 1 b および／またはH C F C - 1 2 3 を使用して硬質ポリウレタンフォームを製造する際に、特殊なポリエステルポリオール成分を使用することにより、断熱性能が優れた性の良好な硬質ポリウレタンフォームを製造する方法を見い出した。すなわち本発明は、成分(A) 有機ポリイソシアート、(B) 低分子量の活性水素化合物、(C) 低分子量の芳香族ポリエステルポリオール、(D) 1,1-ジクロロ-1-フルオロエタンおよび／または2,2-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロエタンを主体とする発泡剤、(E) 脱媒、(F) 憎泡剤および必要により(G) その他の助剤、から硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、成分(C) 低分子量の芳香族ポリエステルポリオールが、無水フタル酸およびo-フタル酸から選ばれる成分(a) 1モルに対して、グリセリンおよびトリメチロールプロパンから選ばれる開始剤1モルにプロピレンオキサイドおよび／またはエチレンオキサイドを0.8～2.5モル付加して得られるトリオール成分(b) 0.7～1.4モル、およびエチレングリコールおよびプロピレングリコールから選ばれるジオール成分(c) 0.7～1.4モルを、成分(a) に対する成分(b) および(c) のモル比の合計((b)/(a)+(c)/(a)) が2.0以上となる範囲で反応させて得られる酸価が5mg-KOH/g以下の芳香族ポリエステルポリオールであり、かつ、成分(C) の比率が成分(B) および成分(C) の総量に対して20～80重量%であることを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造法である。

【0006】成分(C) の芳香族ポリエステルポリオールは、無水フタル酸およびo-フタル酸から選ばれる成分(a) 1モルに対して、グリセリンおよびトリメチロールプロパンから選ばれる開始剤1モルにプロピレンオキサイドおよび／またはエチレンオキサイドを0.8～2.5モル付加して得られるトリオール成分(b) 0.7～1.4モル、およびエチレングリコールおよびプロピレングリコールから選ばれるジオール成分(c) 0.7～1.4モルを反応させて得られる酸価が5mg-KOH/g以下の芳香族ポリエステルポリオールである。成分(b) におけるプロピレンオキサイドおよび／またはエチレンオキサイドの付加モル数は0.8以下では本発明としての効果が弱く、2.5以上では得られるフォームの寸法安定性および圧縮強度が低下する。成分(a) に対する成分(b) および(c) のモル比は、それぞれ0.7～1.4である。この範囲より小さくと生成ポリエステルポリオールの縮合度が上がり粘度が極端に増加するので使用不可能となり、反対に、大きくと縮合度が低下してフォームの寸法安定性や圧縮強度が低下する。このようにして得られた成分(C) の芳香族ポリエステルポリオールは、成分(B) および成分(C) の総量に対して20～80重量%となるように混合して硬質ポリウレタンフォーム用の原料として使用するが、好ましくは40～70重量%である。使用部数が20重量%未満では本

発明としての効果が弱く、80重量%を超えるものでは粘度が大幅に増加するので余分な成形剤が必要となるか、あるいは、ポリイソシアートまたは発泡剤との相溶性が低下し、反応の均一性または貯蔵安定性が損なわれる。これらの芳香族ポリエステルポリオールは、通常の方法に従って合成する。反応温度は、150～230℃が好ましい。エステル化に伴い生成する水は、減圧または空気バブルにより徐々に除去する。この時、脱水が充分でないとエステルの加水分解により酸価が目標値まで低下しない。反応時間は4～10時間が適当である。反応触媒は使用してもしなくても良いが、使用しないと反応が遅くヒドロキシル基の脱水による副生物(エーテル)が多くなり好ましくない。触媒は、エステル化またはエステル交換触媒として通常よく使用されるテトラキス(α-ブチル)チタネートおよびその他の金属触媒がある。しかし、成分(b) を合成する際にアルキレンオキサイド付加触媒として沸点の高い3級アミンを使用する場合は、これがそのまま成分(b) 中に残存してエステル化触媒となるので特に触媒を添加する必要はない。

【0007】成分(A) の有機ポリイソシアートとしては、1分子中に2個以上のイソシアート基を有する有機化合物であって、脂肪族系および芳香族系ポリイソシアートおよびこれらの変性品が含まれる。芳香族ポリイソシアートとしては、具体的には例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアート(4,4'-MDI)、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアート(2,4'-MDI)、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアート(粗製MDI)、2,4-ジイソシアートトルエン(2,4-TDI)、2,6-ジイソシアートトルエン(2,6-TD)、粗製TDI、アニリン／ジアミノトルエン(TDA)／ホルムアルデヒドから合成されるトリイソシアート、およびこれらの混合物も含まれる。脂肪族ポリイソシアートとしては例えば、ヘキサメチレンジイソシアート(HDI)、イソホロジイソシアート(IPDI)等がある。また、これらの変性品として、ポリオールまたはアミンまたはチオールなどの活性水素化合物と上記イソシアートとの反応物であるイソシアートプレポリマー、またはこれらのイソシアートのカルボジイミド変性品等がある。これらの中で好ましい有機ポリイソシアートは、芳香族ポリイソシアートまたはその変性品であり、特に好ましくはMDI、粗製MDIおよびこれらの変性品である。これらの有機ポリイソシアートは、通常、活性水素当量に対して0.9～1.1倍のイソシアート当量となるように使用するが、部分的にイソシアヌレート化させる時は、1.1倍よりも多い量を使用しても良い。

【0008】成分(B) の低分子量活性水素化合物とは、イソシアート基と反応する官能基を有する化合物であるが、具体的には、ポリオール類、1級および／または2級アミン類、およびチオール類である。これらの活性

水素化合物は、通常、少なくとも2個の活性水素基を有しあつ活性水素当量が約31～約200である。これらの化合物の中で主たる活性水素化合物としてはポリオールが使用される。1級および／または2級アミン類としては、具体的には例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ビペラジン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン(4,4'-MDA)、2,4'-ジアミノジフェニルメタン(2,4'-MDA)、2,4-ジアミノトルエン(2,4-TDA)、2,6-ジアミノトルエン(2,6-TDA)などがある。チオール類としては、具体的には例えば、チオグリコール、あるいは β -メルカプトプロピオン酸とベントエリスリトールのエステル化により得られる多価チオール化合物などがある。しかし、主として使用される好ましい低分子量の活性水素化合物はポリオールである。ポリオールとしては、具体的には例えば、エチレングリコール、ブロビレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ベントエリスリトール、 α -メチルグルコシド、ソルビトール、シーカロースなどの脂肪族系の低分子量ポリオール、あるいは、ビスフェノール-AやN,N',N"-トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートなどの芳香族系のポリオールがある。しかし、より好ましい低分子量活性水素化合物としては、これらの低分子量ポリオール、水、前記のアミン類およびチオール類を開始剤としてこれにブロビレンオキサイド、エチレンオキサイド、ブチレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドを付加して得られる低分子量ポリエーテルポリオールである。また、アジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸と低分子量グリコールのエステル化、あるいは、カブロラクトンの開環重合により得られる脂肪族ポリエステルポリオール、あるいはテトラヒドロフランの開環重合により得られるポリテトラメチレンエーテルグリコールなどがある。

【0009】これらの活性水素化合物は、活性水素基を少くとも2個有し、かつ、活性水素当量は31～200が好ましいが、この範囲外にある活性水素化合物であっても、少量であればこれらのポリオールと併用することができる。具体的には、例えば、前記の開始剤にブロビレンオキサイド、エチレンオキサイドまたはブチレンオキサイドを付加重合して得られる高分子量ポリエーテルポリオール、末端アミノ基含有高分子量ポリエーテルおよび高分子量ポリエチレンエーテルグリコールがある。また、活性水素基を1個のみ有する化合物も少量であれば併用できる。その他、ウレタン樹脂の製造で使用し得る活性水素化合物であればどんなものでも基本的には併用可能である。その理由は、本発明の方法で得られる硬質ポリウレタンフォームが架橋構造のしっかりしたポリマーのため、少量であればポリマー骨格に大きな影響を与えないことによる。

【0010】成分(D)の発泡剤は、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン(HCFC-141b)および2,2-ジクロ

ロ-1,1,1-トリフルオロエタン(HCFC-123)のいずれか、または両方を主体とする発泡剤混合物であるが、これらの発泡剤以外にも場合により他の発泡剤を併用すること也可能である。場合により併用する発泡剤としては、水、炭酸ガス、エアー(溶解)、およびハロゲン化炭化水素化合物類、即ち、メチレンクロライド、トリクロロフルオロメタン(CFC-11)、ジクロロジフルオロメタン(CFC-12)、ジクロロフルオロメタン(CFC-21)、クロロジフルオロメタン(CFC-22)、トリクロロフルオロエタン(HCFC-131)、2,2-トリクロロ-1,1,1-トリフルオロエタン(CFC-113)、1,2,2-トリクロロ-1,1-ジフルオロエタン(HCFC-122)、クロロペンタフルオロエタン(CFC-115)などがある。また、ベントン、イソベンタン、シクロベンタン、2-メチルブタン、ヘキサン、シクロヘキサンなどを含む炭化水素化合物、さらに蛹酸メチル、ジメチルエーテルおよびジエチルエーテルなどの低沸点化合物がある。これらの中で特に水は通常よく併用される。

【0011】成分(E)の触媒としては、従来から公知の硬質ポリウレタンフォーム用触媒である。具体的には、3級アミン類として、トリエチルアミン、トリエチレントリアミン、テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチルプロパンジアミン、テトラメチルヘキサンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、N-メチルモルフォリン、および、ビス(N,N-ジメチルアミノエチル)エーテル、2-[N-(ジメチルアミノエトキシエチル)-N-メチルアミノ]エタノール、ビス(アミノエチル)エーテル類や、金属触媒としては、ジブチルジラウレート、スタナスオクトエート、オクチル酸鉛などがある。また、3量化触媒(イソシアヌレート化触媒)としては、酢酸カリウム、オクチル酸カリウム、2,4,6-トリス(ジメチルアミノプロピル)ヘキサハイドロ-1,3,5-トリアジン、テトラアルキルアンモニウムクロライド、テトラアルキルアンモニウムプロマイド、テトラアルキルアンモニウムアイオダイドなどがある。この他にも硬質ポリウレタンフォームの触媒として使用し得るものであれば何でも良い。これらの触媒は、単独または混合して使用し、その使用量は成分(A)および(B)の合計量に対して0.01～5重量%が適当である。

【0012】成分(F)の整泡剤としては、従来から公知の硬質ポリウレタンフォーム用のシリコーン誘導体が使用される。例えば、日本ユニカ(株)製のL-5420、L-5340、S2-1645、S2-1627等、信越化学工業(株)製のF-343、F-347、F-350S、F-345、F-348等、トーレダウコーニング(株)製のSH-193、SH-190等が適当である。これらの整泡剤の使用量は、活性水素化合物100重量部に対して0.5～5重量部が適当である。

【0013】成分(G)の必要により使用される助剤とし

ては、従来から公知の難燃剤、可塑剤、減粘剤、安定剤、無機フィラーおよび有機フィラーなどである。

【0014】本発明の硬質ポリウレタンフォームを製造する方法としては、従来から既知フォームの製造で汎用されているすべての成形方法が適用可能である。最も簡便な方法としては、前記ポリオール、触媒、膨泡剤、収縮防止剤および発泡剤を予め混合しておいた混合物(プレミックスレジン)と、有機ポリイソシアナートを6000～9000cpsの高速回転ラボスターで強力攪拌混合し、特定容器中で発泡させる方法がある。しかし、実際の生産方法としては、高圧発泡機で上記2液を衝突混合して型の中に注入する方法である。また、スプレー発泡機を使用してフォームを製造することも可能である。本発明を実施するには、ポリオール、発泡剤、触媒および膨泡剤の所定量を混合してレジン液とする。レジン液と有機ポリイソシアナートとを一定の比率で高速混合し、空隙または型に注入もしくはスプレーする。この時、イソシアナート当量とレジン液中の活性水素当量の比が0.7：1から5：1となるように有機ポリイソシアナートとレジン液との液比を調節する。

【0015】

【実施例】以下に実施例により本発明を具体的に説明する。

<使用原料>実施例中で使用した原料は次の通りである。

イソシアナートA：三井東圧化学(株)製のコスモネートM-200(粗製MDI)のポリオール変性品とT-100(2,4-TDI)の変性品を混合して得られるポリイソシアナートでNCO%＝28.9。

ポリオールA：ソルビトール／グリセリンの混合物にプロピレンオキサイドを付加して得られる水酸基価460mg-KOH/gのポリエーテルポリオール。

HCFC-141b：1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン。

HCFC-123：2,2-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロエタン。

PMDETA：花王(株)製のウレタン化発泡触媒でカオリライザーNo-3(N,N,N',N",N"-ペンタメチルジエチレントリアミン)。

SZ-1645：日本ユニカ(株)社製のポリジメチルシロキサン誘導体シリコーン膨泡剤。

【0016】ポリエステルポリオール類は、次の参考例に従って製造した。

参考例1

トリオールAの合成

2リッターオートクレープにグリセリン920g(10モル)およびジメチルパルミチルアミン7.5gを触媒として混合して110℃に昇温した後、プロピレンオキサイド626g(1.08モル)を3時間かけて付加反応させた。得られたトリオールAの水酸基価は1090mg-KOH/gであった。

参考例2

トリオールBの合成

2リッターオートクレープにグリセリン920g(10モル)およびジメチルパルミチルアミン8.0gを触媒として混合して110℃に昇温した後、プロピレンオキサイド870g(15モル)を3時間かけて付加反応させた。得られたトリオールBの水酸基価は945mg-KOH/gであった。

参考例3

トリオールCの合成

10 2リッターオートクレープに固体のトリメチロールプロパン1070g(8モル)を装入しジメチルパルミチルアミン6.5gを触媒として添加して110℃に昇温した後、プロピレンオキサイド464g(8モル)を5時間かけて付加反応させた。得られたトリオールCの水酸基価は880mg-KOH/gであった。

参考例4

ポリエステルポリオールAの合成

無水フタル酸26.6Kg(180モル)およびトリオールA27.8Kg(180モル)を50リッターオートクレープに仕込み120

20 ℃に昇温した後、1時間反応させ、その後、エチレングリコール15.6Kg(251モル)を添加し200～220℃に昇温して脱水しながら3時間反応させた。水の留出がなくなったのでその後窒素をバブルさせながら7時間反応させた。得られたポリエステルポリオールAの水酸基価は500mg-KOH/g、酸価は0.48mg-KOH/g、水分0.025重量%、粘度は24000cps/25℃であった。ポリエステルポリオール中のエチレングリコールおよびグリセリンの含有率をガスクロマトグラフィーで調べたところ、それぞれ5.4および3.1重量%であった。

参考例5

ポリエステルポリオールBの合成

無水フタル酸26.6Kg(180モル)およびトリオールB32.2Kg(180モル)を50リッターオートクレープに仕込み120℃に昇温した後、1時間反応させ、その後、エチレングリコール15.6Kg(251モル)を添加し、その後参考例4と同様の方法で反応させた。得られたポリエステルポリオールBの水酸基価は475mg-KOH/g、酸価は0.53mg-KOH/g、水分0.023重量%、および粘度は18000cps/25℃であった。ポリエステルポリオール中のエチレングリコールおよびグリセリンの含有率はそれぞれ5.1および3.3重量%であった。

参考例6

ポリエステルポリオールCの合成

無水フタル酸26.6Kg(180モル)およびトリオールC34.6Kg(180モル)を50リッターオートクレープに仕込み120℃に昇温した後、1時間反応させ、その後、エチレングリコール15.6Kg(251モル)を添加し、その後参考例4と同様の方法で反応させた。得られたポリエステルポリオールCの水酸基価は465mg-KOH/g、酸価は0.48mg-KOH/g、水分0.025重量%、粘度は26000cps/25℃であつ

た。ポリエステルポリオール中のエチレングリコールの含有率は5.5重量%であった。

比較参考例

ポリエステルポリオールDの合成（従来技術）

無水フタル酸27.2kg(184モル)、グリセリン16.9kg(184モル)およびエチレングリコール15.0kg(257モル)を使用して参考例4と同様の方法で合成した。得られたポリエステルポリオールDの水酸基価は573 mg-KOH/g、酸価は0.93mg-KOH/g、水分0.06重量%、粘度は65000cps/25°Cであった。ポリエステルポリオール中のエチレングリコールおよびグリセリンの含有率は、それぞれ6.2および7.9重量%であった。

【0017】実施例1～4

表1に示したポリオール、発泡剤、触媒、膨泡剤の所定量を予め混合して発泡機械のタンクに入れ20°Cに保温した。フロン系発泡剤の使用量はウレタン樹脂に対して15%に固定した。また、ポリイソシアートAを別のタンクに入れ20°Cに保温した。その後、機械発泡により型に注入して成形試験を行った。型はボックス型（250×250×250mmの木箱）、および予め45°Cに調整したアルミニウム型（サイズ：内寸400×400×30厚みmm）を使用した。6分後にフォームを脱型し、得られたフォームの物性を測定した。

ムの物性を測定した。発泡密度、寸法安定性、圧縮強度および熱伝導率の測定値を表1に示すがいずれの値も数カ所測定の平均値である。なお、硬質フォームの諸物性の測定条件は、以下の通りである。

フリー密度：100×100×100mm フリー発泡より得られたフォームのコア一部の密度である。

熱伝導率：200×200×20mm、(Auto-λ EKO)

寸法安定性：95×95×95mm、-30°C×24時間

【0018】比較例1～2

実施例と同様の操作で、表1に表示した処方で硬質ポリウレタンフォームを得た。得られた硬質フォームの物性値を表1に示す。

【0019】

【発明の効果】実施例1～4と比較例1～2の対照から明らかなように、HCFC-141bまたはHCFC-123を使用して硬質ポリウレタンフォームを製造する際に、活性水素化合物の一部として芳香族ポリエステルポリオールを使用すると、断熱性能（熱伝導率）、寸法安定性および圧縮強度の優れたフォームが得られた。

【0020】

【表1】

表1 実施例1～4および比較例1～2

	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
イソシアートA A B C D	147.9 60	142.5 60	140.8 60	140.8 60	160.6 60	160.6 60
ポリオールA	40	40	40	40	40	40
水	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
触媒A	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
整泡剤 SZ-1645	6.0	3.0	3.0	3.0	6.0	6.0
HCFC-141b(15%)	37.2	36.4	36.1		39.1	
HCFC-123(15%)				36.1		39.1
ゲルタイム(sec)	33	33	33	33	34	34
発泡密度(kg/m³)	25.6	25.3	25.1	25.1	25.7	25.9
寸法安定性(%)	-0.5	-0.6	-0.6	-0.3	-0.9	-0.8
圧縮強度(kg/cm²)	0.93	0.90	0.90	0.93	0.88	0.89
平均熱伝導率×10⁻⁴ (Kcal/nHr°C)	151.7	150.0	149.7	148.6	154.0	152.6

フロントページの綴き

(51) Int.Cl.⁵ 送別記号 庁内整理番号 F 1 技術表示箇所
C 08 L 75:04

(72) 発明者 林 修巳
神奈川県横浜市栄区笠町町1190番地 三井
東庄化学株式会社内